

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283342

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 30/08	MNU		C 0 8 F 30/08	MNU
G 0 2 C 7/02			G 0 2 C 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-81546

(22) 出願日 平成7年(1995)4月6日

(71) 出願人 000138082

株式会社メニコン

愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 川上 雄資

石川県能美郡辰口町字松が岡四丁目94番地

(72) 発明者 松本 昌浩

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号

株式会社メニコン内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 眼用レンズ材料

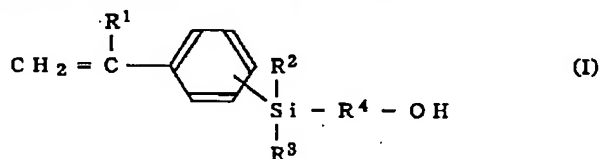
(57) 【要約】

【目的】 形状安定性および酸素透過性にすぐれ、水濡れ性がよく、しかも後処理を必要としない眼用レンズ材\*

\* 料を提供すること。

【構成】 一般式 (I) :

【化12】



で表わされる水酸基含有スチレン誘導体を含有した重合

成分を重合させてえられた眼用レンズ材料。

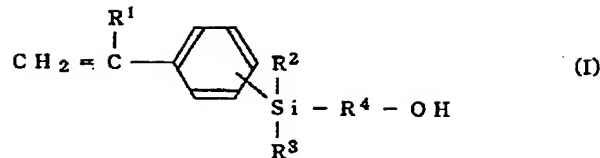
1

2

【特許請求の範囲】

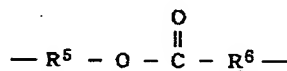
\* 【化1】

【請求項1】 一般式 (I) :



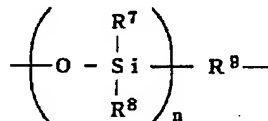
(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ独立してメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $\text{R}^4$ は一般式:

【化2】



(式中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基を示す)で表わされる基または一般式:

【化3】



(式中、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ はそれぞれ独立してメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $\text{R}^9$ は直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基、 $n$ は1~3の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされる水酸基含有スチレン誘導体を含有した重合成分を重合させてえられた眼用レンズ材料。

【請求項2】 前記重合成分が前記一般式 (I) で表わされる水酸基含有スチレン誘導体と共重合可能な重合性単量体を含有したものである請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項3】 眼用レンズ材料が非含水性コンタクトレンズ材料である請求項1または2記載の眼用レンズ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、眼用レンズ材料に関する。さらに詳しくは、水濡れ性、形状安定性および酸素透過性にすぐれ、たとえばコンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用レンズに好適に使用しうる眼用レンズ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、眼用レンズ材料の水濡れ性を向上させる方法としては、単量体混合物中にヒドロキシエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドンなどの水溶性単量体を添加して共重合を行ない、えられた共重合体に吸水させて水濡れ性を向上させる方法が探られている。しかしながら、かかる方法には、水濡れ性をさらに向上させようとするならば、水溶性単量体を多量に添加せねばならず、その結果として吸水率が高くなりすぎ、眼用レンズの形状安定性がわるくなるという欠点がある。

【0003】 また、水溶性単量体を用いずに、眼用レンズ材料の水濡れ性を向上させる方法としては、プラズマ処理法や水溶性単量体による表面グラフト重合法などがある。しかしながら、これらの方法は、たとえば眼用レンズ材料がコンタクトレンズに用いられるばあいには、繰り返して洗浄しているうちに表面の処理層がしだいに摩耗して水濡れ性が低下するなどの耐久性に問題があった。

【0004】 一方、眼用レンズ材料の酸素透過性を向上させる方法としては、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレートなどのケイ素含有単量体を単量体混合物中に添加して共重合を行なう方法が知られている。しかしながら、かかる方法によれば、確かに眼用レンズ材料の酸素透過性を向上させることができるが、水濡れ性の向上を図ることができない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、表面処理などの後処理を行なわなくても水濡れ性がよく、かつ吸水率が低い、すなわち形状安定性にすぐれ、さらに酸素透過性にもすぐれた眼用レンズ材料を提供することを目的とするものである。

【0006】

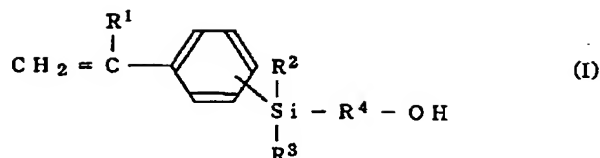
【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は一般式 (I) :

【0007】

【化4】

3

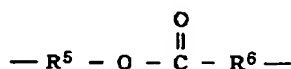
4



【0008】(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ独立してメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $\text{R}^4$ は一般式：

【0009】

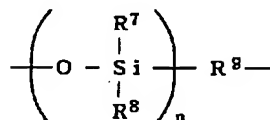
【化5】



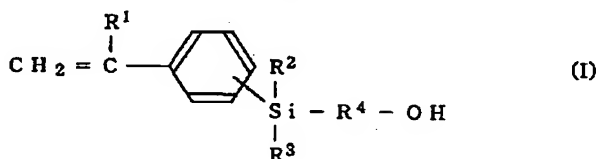
【0010】(式中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基を示す)で表わされる基または一般式：

【0011】

【化6】



20

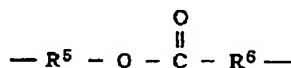


\*

【0015】(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ独立してメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $\text{R}^4$ は一般式：

【0016】

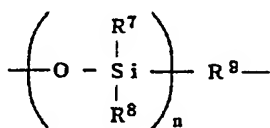
【化8】



【0017】(式中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基を示す)で表わされる基または一般式：

【0018】

【化9】



【0019】(式中、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ はそれぞれ独立してメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $\text{R}^9$ は直鎖状、

50

\*【0012】(式中、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ はそれぞれ独立してメチル基またはトリメチルシロキシ基、 $\text{R}^9$ は直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基、 $n$ は1~3の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされる水酸基含有スチレン誘導体を含有した重合成分を重合させてえられた眼用レンズ材料に関する。

【0013】

【作用および実施例】本発明の眼用レンズ材料に用いられる水酸基含有スチレン誘導体は、前記したように、一般式(I)：

【0014】

【化7】

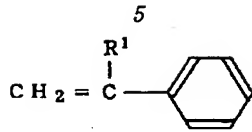
分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基、 $n$ は1~3の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされる化合物である。

【0020】前記一般式(I)で表わされる水酸基含有スチレン誘導体は、えられる重合体の吸水率をあまり高くさせずに親水性を向上させ、水濡れ性のみならず、酸素透過性を良好にするという性質を有するという眼用レンズ材料に有用な成分である。

【0021】一般式(I)において、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^9$ は直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基であるが、かかる炭化水素基の炭素数が6をこえるばあいには、該水酸基含有スチレン誘導体中の水酸基の含有量(重量比)が相対的に小さくなり、水濡れ性が低下する傾向にあるので好ましくない。また、一般式(I)において、一般式：

【0022】

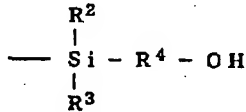
【化10】



【0023】(式中、 $\text{R}^1$ は前記と同じ)で表わされる基に対する一般式:

【0024】

【化11】



【0025】(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は前記と同じ)で表わされる基の結合位置は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよいが、該水酸基含有スチレン誘導体以外の重合成分との共重合性を考慮すると、メタ位またはパラ位であることが好ましく、パラ位であることがとくに好ましい。前記直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1~6の炭化水素基の代表例としては、たとえば炭素数1~6の直鎖状アルキレン基、炭素数1~6の分枝鎖状アルキレン基、炭素数3~6のシクロアルキレン基、フェニレン基などがあげられる。

【0026】前記水酸基含有スチレン誘導体の具体例としては、たとえば1-(ジメチルスチリルシリル)メチルヒドロキシアセテート、2-(ジメチルスチリルシリル)エチルヒドロキシアセテート、3-(ジメチルスチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテート、4-(ジメチルスチリルシリル)ブチルヒドロキシアセテート、5-(ジメチルスチリルシリル)ペンチルヒドロキシアセテート、1-(ジメチルスチリルシリル)メチルヒドロキシビバレート、2-(ジメチルスチリルシリル)エチルヒドロキシビバレート、3-(ジメチルスチリルシリル)プロピルヒドロキシビバレート、4-(ジメチルスチリルシリル)ブチルヒドロキシビバレート、5-(ジメチルスチリルシリル)ペンチルヒドロキシビバレート、1-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)メチルヒドロキシアセテート、2-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)エチルヒドロキシアセテート、3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテート、4-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)ブチルヒドロキシアセテート、5-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)ペンチルヒドロキシアセテート、1-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)メチルヒドロキシビバレート、2-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)エチルヒドロキシビバレート、3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシビバレート、4-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)ブチルヒドロキシビバレート、5-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)ペン

6

チルヒドロキシビバレート、(1-ヒドロキシメチルテトラメチルジシロキサニル)スチレン、(2-ヒドロキシエチルテトラメチルジシロキサニル)スチレン、(3-ヒドロキシプロピルテトラメチルジシロキサニル)スチレン、(6-ヒドロキシヘキシルテトラメチルジシロキサニル)スチレン、(1-ヒドロキシメチルテトラキス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)スチレン、(1-ヒドロキシメチルテトラメチルテトラシロキサニル)スチレンなどがあげられ、これらは単独または2

10 種以上を混合して用いることができる。

【0027】前記一般式(1)で表わされる水酸基含有スチレン誘導体は、眼用レンズ材料の吸水率をあまり高くさせずに水濡れ性を向上させ、また吸水率をあまり高くさせないので、形状変化がほとんどなく、さらに酸素透過性を向上させるという作用を呈するものである。

【0028】本発明においては、前記水酸基含有スチレン誘導体を含有した重合成分を重合させることにより、眼用レンズ材料がえられる。

【0029】前記重合成分は、前記水酸基含有スチレン誘導体単独であってもよく、また前記水酸基含有スチレン誘導体と共重合可能な重合性単量体を含有したものであってもよい。

【0030】重合成分として、前記水酸基含有スチレン誘導体を単独で使したばあいには、えられる重合体は、前記水酸基含有スチレン誘導体の単独重合体となる。

【0031】重合成分として、該水酸基含有スチレン誘導体と共重合可能な重合性単量体を含有したものをを用いたばあいには、前記水酸基含有スチレン誘導体と共重合可能な重合性単量体の使用量は、あまりにも多いばあいには、前記水酸基含有スチレン誘導体を使用したことによる効果、すなわちえられる眼用レンズ材料の吸水率をあまり高くさせずに水濡れ性を向上させ、また吸水率をあまり高くさせないことによって形状変化をほとんどおこさないで、前記水酸基含有スチレン誘導体100部(重量部、以下同様)に対して10000部以下、好ましくは5000部以下であることが望ましい。

【0032】前記重合成分において、前記水酸基含有スチレン誘導体と共重合可能な重合性単量体は、えられる眼用レンズ材料の目的とする性質に応じて適宜選択して用いることができる。

【0033】たとえば、親水性をさらに向上させるためには、(メタ)アクリル酸、水酸基含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド系モノマー、ビニルラクタム類などの親水性モノマーを用いることができる。なお、本明細書において、「・・・(メタ)アクリレート」とあるのは、「・・・アクリレート」および「・・・メタクリレート」の2つの化合物を示すものであり、そのほかの(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル誘導体などについても同様である。

【0034】前記親水性モノマーを用いるばあい、かかる親水性モノマーによる親水性の向上を図るためには、該親水性モノマーの使用量は、前記水酸基含有スチレン誘導体100部に対して1部以上、好ましくは3部以上であることが望ましい。また、形状安定性を十分に保持するためには、該親水性モノマーの使用量は、前記水酸基含有スチレン誘導体100部に対して200部以下、好ましくは100部以下であることが望ましい。

【0035】前記水酸基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどがあげられる。前記(メタ)アクリルアミド系モノマーの具体例としては、たとえば(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどがあげられる。前記ビニルラクタム類の具体例としては、たとえばN-ビニルピロリドンなどがあげられる。

【0036】また、たとえば酸素透過性をさらに向上させるためには、シリコン含有(メタ)アクリレート、シリコン含有スチレン誘導体、フッ素含有(メタ)アクリレート、フッ素含有スチレン誘導体、フッ素および/またはシリコン含有フマレート、フッ素および/またはシリコン含有マレイミド誘導体などの酸素透過性モノマーを用いることができる。

【0037】前記酸素透過性モノマーを用いるばあい、かかる酸素透過性モノマーによる酸素透過性の向上を図るためには、該酸素透過性モノマーの使用量は、前記水酸基含有スチレン誘導体100部に対して50部以上、好ましくは100部以上であることが望ましい。

【0038】前記シリコン含有(メタ)アクリレートの具体例としては、たとえばペンタメチルジシロキサンニルプロピル(メタ)アクリレート、メチルビス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルメチル(メタ)アクリレート、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレートなどがあげられる。前記シリコン含有スチレン誘導体の具体例としては、たとえばトリメチルシリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレンなどがあげられる。前記フッ素含有(メタ)アクリレートの具体例としては、たとえばトリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレートなどがあげられる。前記フッ素含有スチレン誘導体の具体例としては、たとえばペンタフルオロスチレン、トリフルオロメチルスチレン、p-ビニル安息香酸2, 2, 2-トリフルオ

ロ-1-(トリフルオロメチル)エチルエステル、(p-ビニルフェニル)酢酸2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチルエステルなどがあげられる。前記フッ素および/またはシリコン含有フマレートの具体例としては、たとえばビス(トリメチルシリルプロピル)フマレート、ビス(ペンタメチルジシロキサンニルプロピル)フマレート、ビス[テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサンニルプロピル]フマレート、ビス[トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサンニルプロピル]フマレート、1-プロピル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、シクロヘキシル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、1-プロピル(ペンタメチルジシロキサンニルプロピル)フマレート、シクロヘキシル(ペンタメチルジシロキサンニルプロピル)フマレート、1-プロピル[テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサンニルプロピル]フマレート、シクロヘキシル[テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサンニルプロピル]フマレート、1-プロピル[トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサンニルプロピル]フマレート、シクロヘキシル[トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサンニルプロピル]フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル(トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル)フマレートなどがあげられる。前記フッ素および/またはシリコン含有マレイミド誘導体の具体例としては、たとえばトリメチルシリルメチルマレイミド、トリメチルシリルエチルマレイミド、トリメチルシリルプロピルマレイミド、N-トリストリメチルシロキシシリルメチルマレイミド、N-(3-トリストリメチルシロキシシリルプロピル)マレイミド、N-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)マレイミド、N-(2-トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(3-トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチル)フェニルマレイミド、N-(4-パーフルオロプロピル)フェニルマレイミド、N-(4-パーフルオロイソプロピル)フェニルマレイミド、N-(4-パーフルオロブチル)フェニルマレイミド、N-(4-パーフルオロオクチル)フェニルマレイミド、N-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル))フェニルマレイミド、N-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル))ベンジルマレイミド、N-(パーフルオロオクチル)フェニルマレイミド、N-(3, 5-ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル))フェニルマレイミドなどがあげられる。

【0039】また機械的強度を向上させるためには、アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体、アルキル(メタ)アクリレート、アルキルフマレート、アルキル基で置換されていてもよいマレイミド誘導体などの機械的強度付与モノマーを用いることができる。

【0040】前記機械的強度付与モノマーを用いるばあい、かかる機械的強度付与モノマーによる機械的強度の

9

向上を図るためには、該機械的強度付与モノマーの使用量は、前記水酸基含有スチレン誘導体100部に対して10部以上、好ましくは50部以上であることが望ましい。

【0041】前記アルキル基で置換されていてもよいスチレン誘導体の具体例としては、たとえば $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、トリメチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、 $m$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ -1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルスチレンなどがあげられる。前記アルキル(メタ) 10 アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、 $i$ -プロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $i$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $sec$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチル(メタ)アクリレートなどがあげられる。前記アルキルフマレートの具体例としては、たとえばジ- $i$ -プロピルフマレート、ジ- $t$ -ブチルフマレート、 $i$ -プロピル( $t$ -ブチル)フマレート、ジシクロヘキシルフマレート、シクロヘキシル( $t$ - 20 ブチル)フマレートなどがあげられる。

【0042】前記アルキル基で置換されてもよいマレイミド誘導体の具体例としては、たとえば $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -クロロフェニルマレイミド、 $N$ -メチルフェニルマレイミド、 $N$ -ヒドロキシフェニルマレイミド、 $N$ -メトキシフェニルマレイミド、 $N$ -カルボキシフェニルマレイミド、 $N$ -ニトロフェニルマレイミド、 $N$ -トリプロモフェニルマレイミド、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -エチルマレイミド、 $N$ -プロピルマレイミド、 $N$ -ブチルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミドなどの $N$ -アルキルマレイミド、 $N$ -ナフチルマレイミド、 $N$ -ラウリルマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -エチレンビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -ヘキサメチレンビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ - $m$ -フェニレンビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ - $p$ -フェニレンビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -メチレンビス(3-クロロ- $p$ -フェニレン)ビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -4, 4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ - $\alpha$ ,  $\alpha'$ -4, 4'-ジメチレンシクロヘキサビスマレイミド、 $N$ ,  $N'$ -4, 4'-ジフェニルシクロヘキサビスマレイミド、2-ヒドロキシエチルマレイミド、マレイミドなどがあげられる。

【0043】前記重合性単量体は、単独または2種以上を混合して用いることができ、これらのなかでもスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン、 $m$ - $t$ -ブチルスチレン、 $p$ -1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルスチレン、 $p$ -トリメチルシリルスチレン、トリス(トリメチルシロキ 50

10

シ)シリルスチレンなどのスチレン系モノマーが前記水酸基含有スチレン誘導体との共重合性がよいため好ましく用いられる。

【0044】本発明においては、前記重合成分には、架橋剤を配合することができる。

【0045】かかる架橋剤は、三次元架橋構造を有する眼用レンズ材料を形成させて該材料の機械的強度を向上させるのに有用な成分である。

【0046】前記架橋剤の具体例としては、たとえばジアリルフマレート、アリル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ビニルベンジル(メタ)アクリレートなどがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0047】前記架橋剤の使用量は、機械的強度を充分に発現させるためには、前記水酸基含有スチレン誘導体および重合性単量体の合計100部に対して0.01部以上、好ましくは0.1部以上であることが望ましい。なお、前記架橋剤の使用量は、あまりにも多い場合には、えられる眼用レンズ材料が脆くなり、衝撃に対して弱くなる傾向があるので、前記水酸基含有スチレン誘導体および重合性単量体の合計100部に対して30部以下、好ましくは15部以下であることが望ましい。

【0048】本発明の眼用レンズ材料を製造する方法としては、たとえば前記水酸基含有スチレン誘導体、必要により該水酸基含有スチレン誘導体と共重合可能な重合性単量体および架橋剤を混合してえられた重合成分に重合開始剤を加え、通常行なわれている方法によって重合させ、重合体をうる方法などがあげられる。

【0049】前記重合体をうる方法としては、たとえば重合成分にラジカル重合開始剤を添加したあと加熱して重合させる方法、重合成分に光重合開始剤を添加したあと、光重合開始剤の吸収帯に応じた波長の光線を照射して重合させる方法などがあげられる。

【0050】前記重合体の調製は、たとえば塊状重合法や溶液重合法などにより行なうことができるが、効率よく生産するためには塊状重合法が好ましい。

【0051】かくしてえられる眼用レンズ材料(重合体)を用いて眼用レンズを作製する方法としては、たとえば前記重合体に切削、研磨などの機械加工を施す方法や、所望の形状をあたえる型を用意し、その型の中で直接重合成分を重合させて所望の形状の眼用レンズをうる方法などがある。

【0052】本発明の眼用レンズ材料は、一般式(I)で表わされる水酸基含有スチレン誘導体を含有した重合成分を重合させてえられたものである。かかる水酸基含有スチレン誘導体に基づいて吸水率をあまり高くさせずに水濡れ性を向上させ、また吸水率をあまり高くさせないので、形状変化をほとんどおこさずに、さらに

酸素透過性を向上させることができる。

【0053】 つぎに本発明の眼用レンズ材料を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる製造例および実施例のみに限定されるものではない。

【0054】 製造例1 [3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテートの合成]

(1) 3-クロロプロピルジクロロシリルスチレンの合成

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた1リットル容の四つ口丸底フラスコにマグネシウム24g (1.0グラム原子)を入れ、系内をチッ素置換した。そこへ乾燥テトラヒドロフラン(以下、THFという)50mlを加え、滴下ロートよりp-クロロスチレン136g (1.0モル)の乾燥THF400ml溶液を滴下した。反応が開始してから、還流が安定するように滴下速度を調節した。滴下終了後、系の温度を約50℃に保ち、3時間攪拌を続け、グリニャール試薬をえた。

【0055】 つぎに攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた2リットル容の四つ口丸底フラスコ内をチッ素置換し、そこへクロロプロピルトリクロロシラン200g (1.0モル)の乾燥THF500ml溶液を入れた。滴下ロートに、えられたグリニャール試薬を素早く移し、室温下にてゆっくりと滴下した。滴下終了後、数時間攪拌を続け、反応を終了させた。

【0056】 えられた反応溶液中の溶媒をイソオクタンで置換したのち、生成した塩をろ別し、エバポレーターによって溶媒を留去し、無色透明の液体をえた(収率92%)。

【0057】 えられた無色透明の液体の赤外吸収スペクトルを日本分光工業(株)製、FT/IR8300を用いて測定した結果、 $3100\text{ cm}^{-1}$ 付近のベンゼン環に由来するC-H伸縮振動、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 付近にプロピル部位に由来するC-H伸縮振動、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に炭素炭素二重結合に由来するC=C伸縮振動、 $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近にSi-C伸縮振動の吸収が確認された。また、質量スペクトルをヒューレット・パカード社製、GC-MS (5890IIガスクロマトグラフ+5971A 質量検出器)を用いて測定した結果、278に分子イオンピークが確認された。これらの結果から、えられた化合物は、目的生成物である3-クロロプロピルジクロロシリルスチレンであることが確認された。

【0058】 (2) 3-クロロプロピルビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレンの合成

攪拌機、温度計および滴下ロートを取り付けた2リットル容の四つ口丸底フラスコに蒸留水700ml、塩酸130mlおよびイソプロピルアルコール300mlを入れ、系外を氷浴として系内の温度を約10℃とした。滴下ロートより先に合成した3-クロロプロピルジクロロ

シリルスチレン140g (0.5モル)とトリメチルクロロシラン225g (2.0モル)の混合液をゆっくりと滴下した。反応液をヘキサンで抽出後、水洗いし、ヘキサン層を分取したのち、エバポレーターによって溶媒を留去し、無色透明の液体をえた(収率87%)。

【0059】 えられた無色透明の液体の赤外吸収スペクトルを前記と同様に測定した結果、 $3100\text{ cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環に由来するC-H伸縮振動、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 付近にプロピル部位、メチル基に由来するC-H伸縮振動、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に炭素炭素二重結合に由来するC=C伸縮振動および $850\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ 付近にシロキサン由来の吸収が確認された。

【0060】 また、えられた無色透明の液体の質量スペクトルを前記と同様に測定した結果、386に分子イオンピーク、309にクロロプロピルが解離したフラグメントピークおよび73にトリメチルシリル基のフラグメントピークが確認された。これらの結果から、えられた化合物は、目的生成物である3-クロロプロピルビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレンであることが確認された。

【0061】 (3) 3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテートの合成 攪拌機、温度計および冷却管を取り付けた1リットル容の四つ口丸底フラスコに、先に合成した3-クロロプロピルビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン30g (0.08モル)、エタノール中でグリコール酸と水酸化カリウムとから調製したグリコール酸カリウム15g (0.13モル)およびジメチルスルホキシド500mlを入れ、系外をオイルバスで加熱し、系内の温度を約50℃に保ち、約1週間攪拌した。反応液をエーテルで抽出後水洗いし、エーテル層を分取したのち、エバポレーターによって溶媒を留去し、無色透明の液体をえた(収率73%)。

【0062】 えられた無色透明の液体の赤外吸収スペクトルを前記と同様に測定した結果を図1に示す。図1に示された結果から、 $3470\text{ cm}^{-1}$ 付近に水酸基由来のO-H伸縮振動、 $3070\text{ cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環に由来するC-H伸縮振動、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 付近にプロピル部位、メチル基に由来するC-H伸縮振動、 $1750\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボニル基由来のC=O伸縮振動、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に炭素炭素二重結合に由来するC=C伸縮振動、 $1100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近にシロキサン由来の吸収が確認された。

【0063】 また、えられた無色透明の液体の質量スペクトルを前記と同様に測定した結果を図2に示す。図2に示された結果から、426に分子イオンピークが確認され、73、161、207にシロキサン由来のフラグメントピーク、117、309にプロピルヒドロキシアセテート部位に由来するフラグメントピークが確認された。これらの結果から、えられた化合物は、目的生成物

13

である3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテートであることが確認された。

【0064】製造例2[3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシバレート]の合成

前記グリコール酸カリウムの代わりに、ヒドキシバリン酸カリウムを用いたほかは、製造例1と同様にして操作を行ない、化合物を合成した。

【0065】えられた化合物につき、製造例1と同様に10して赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルにより構造を確認した。その結果、赤外吸収スペクトルからは、 $3460\text{ cm}^{-1}$ 付近に水酸基由来のO-H伸縮振動、 $3070\text{ cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環に由来するC-H伸縮振動、 $2960\text{ cm}^{-1}$ 付近にプロピル部位、メチル基に由来するC-H伸縮振動、 $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボニル基由来のC=O伸縮振動、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に炭素炭素二重結合由来のC=C伸縮振動、 $1100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近にシロキサン由来の吸収が確認された。

【0066】また質量スペクトルからは、468に分子イオンピークが確認され、73、161、207にシロキサン由来のフラグメントピークなどが確認された。

【0067】これらの結果から、えられた化合物は目的生成物である3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシバレートであることが確認された。

【0068】製造例3[4-(3-ヒドロキシプロピルテトラメチルジシロキサニル)スチレン]の合成

(1) 3-ヒドロキシプロピルジメチルクロロシランの合成

チッ素雰囲気下、ジムロート冷却管を付けた100ml容の二つ口フラスコに、アリルアルコール2.0ml(30ミリモル)と乾燥トルエン10mlを入れ、60℃で撹拌した。

【0069】つぎに、Pt-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(キシレン溶液)0.05mlをシリンジで加えた。10分間撹拌後、クロロジメチルシラン3.9ml(35ミリモル)を加えた。2時間反応後、 $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトル(バリアン社製GEMINI 300(300MHz))により測定。以下、NMRとい40う)を調べた。

【0070】溶液の色は、2時間反応後には濃茶褐色になっていた。反応終了後、室温に戻し、未反応物や溶媒を減圧留去し、残った黒みを帯びた茶褐色の液体を減圧蒸留し、生成物をえた(収率62%)。

【0071】えられた生成物のNMRを測定した結果、 $0.43\text{ ppm}$ にSi-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のピーク、 $0.84\text{ ppm}$ にCH<sub>2</sub>-Siのピーク、 $1.68\text{ ppm}$ にC-CH<sub>2</sub>-Cのピーク、 $3.72\text{ ppm}$ にCH<sub>2</sub>-Oのピークが確認された。これらの結果から、えられた化合物50

14

は、目的生成物である3-ヒドロキシプロピルジメチルクロロシランであることが確認された。

【0072】(2) 4-(3-ヒドロキシプロピルテトラメチルジシロキサニル)スチレンの合成

チッ素雰囲気下、100ml容の二つ口フラスコに、0℃で乾燥THF 20ml、ジイソプロピルアミン3.88ml(27.5ミリモル)およびn-ブチルリチウム16.8ml(27.5ミリモル)を入れ、30分間撹拌した。つぎに、p-(ヒドロキシジメチルシリル)スチレン5.0g(25.8ミリモル)をゆっくりと滴下し、0℃で30分間撹拌した。そののち、3-ヒドロキシプロピルシメチルクロロシラン4.12g(27.0ミリモル)を滴下し、室温に戻して撹拌した。反応開始60分および120分後、NMRにより反応を追跡した。

【0073】反応終了後、残った黄色の液体と白色の塩にエーテル100mlと水100mlを加え、分液ロートで有機層と水層に分離し、水層はエーテル80mlで3回抽出し、有機層は無水MgSO<sub>4</sub>(硫酸マグネシウム)で脱水した。MgSO<sub>4</sub>を濾過したのち、濾液を濃縮し、ヘキサン/エチルアセテートおよびヘキサン/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した(収率40%、収量2.73g(9.0ミリモル))。

【0074】えられた生成物の赤外吸収スペクトルを日本分光工業(株)製FT/IR VALOR-IIIを用いて測定した結果を図3に示す。図3に示された結果から、 $3332\text{ cm}^{-1}$ 付近に水酸基由来のO-H伸縮振動、 $3064\text{ cm}^{-1}$ 付近にベンゼン環に由来するC-H伸縮振動、 $2957\text{ cm}^{-1}$ 付近にプロピル部位、メチル基に由来するC-H伸縮振動、 $1599\text{ cm}^{-1}$ 付近に炭素炭素二重結合由来のC=C伸縮振動、 $1255\text{ cm}^{-1}$ に付近にSi-C由来の吸収、 $1055\text{ cm}^{-1}$ 付近にシロキサン由来の吸収が確認される。

【0075】また、えられた生成物のNMRを測定した結果を図4に示す。図4に示された結果から、 $0.08\text{ ppm}$ にO-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、 $0.32\text{ ppm}$ にPh-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、 $0.53\text{ ppm}$ にCH<sub>2</sub>-Si、 $1.57\text{ ppm}$ にC-CH<sub>2</sub>-C、 $3.57\text{ ppm}$ にCH<sub>2</sub>-O、 $5.27$ 、 $5.79$ 、 $6.71\text{ ppm}$ にビニル基の水素原子、 $7.40$ 、 $7.50\text{ ppm}$ にベンゼン環の水素原子のピークが確認された。これらの結果から、えられた化合物は目的生成物である4-(3-ヒドロキシプロピルテトラメチルジシロキサニル)スチレンであることが確認された。

【0076】実施例1

製造例1でえられた3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテート100部、エチレングリコールジメタクリレート5部およびアゾビスジメチルバレロニトリル1部を加えて配合液を調



製し、ガラス製試験管に配合液を注入して密栓した。これを恒温水槽中、35℃で40時間、50℃で8時間予備重合し、そののち循環乾燥機中で50℃で5時間、ついで1～1.5時間あたり10℃の割合で温度を120℃まで上昇させて加熱重合させ、棒状の重合体をえた。

【0077】つぎにこの重合体を以下に示した物性測定用に切削加工し、それぞれ試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0078】(イ) 接触角

直径12.7mm、厚さ4mmのブロックを加工し、表面を研磨したのち、水処理し、ゴニオメーター（エルマ光学（株）製マイクロスコプ#20586）により後退接触角を測定した。

#### 【0079】(ロ) 吸水率

直径12.7mm、厚さ1mmのフィルム5枚を作製し、水処理した水処理時の重さと、これを乾燥させた乾燥時の重さを測定することによって吸水率を求めた。

【0080】吸水率＝〔（水処理時重量－乾燥時重量）／（乾燥時重量）〕×100

#### (ハ) 酸素透過係数

理化精機工業（株）製、製科研式フィルム酸素透過率計を用い、直径12.7mm、厚さ0.2mmのフィルムを35℃で電極法にしたがって酸素透過量を測定し、酸素透過係数を求めた。

【0081】なお、表1および表2中の単位は、「×10<sup>11</sup>」（cm<sup>2</sup>/sec）・（mlO<sub>2</sub>/（ml×mmHg））である。

#### 【0082】実施例2～7

実施例1において、各成分を表1に示すように変更したほかは、実施例1と同様にして重合体をえた。えられた重合体について実施例1と同様の試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0083】比較例1

2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、トリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン60部、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート30部、エチレングリコールジメタクリレート5部およびアゾビスジメチ

ルバレロニトリル0.1部を加えて配合液を調製し、ガラス製試験管に配合液を注入して密栓した。これを恒温水槽中、35℃で40時間、50℃で8時間予備重合させ、そののち循環乾燥機中で50℃で5時間、ついで1～1.5時間あたり10℃の割合で温度を120℃まで上昇させて加熱重合させ、棒状の重合体をえた。えられた重合体について、実施例1と同様に各試験を行なった。その結果を表2に示す。

#### 【0084】比較例2～8

比較例1において、各成分を表2に示すように変更したほかは、比較例1と同様にして重合体をえた。えられた重合体について実施例1と同様の試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0085】なお、表1～2中の各略は以下のことを意味する。

【0086】OHS t 1：3-（ビス（トリメチルシロキシ）スチリルシリル）プロピルヒドロキシアセテート  
OHS t 2：3-（ビス（トリメチルシロキシ）スチリルシリル）プロピルヒドロキシビバレート

20 S i S t：トリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

DMAA：N,N-ジメチルアクリルアミド

6FPMA：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート

EDMA：エチレングリコールジメタクリレート

V-65：2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル

また、表1中において、各成分の使用量（部）は、OHS t 1またはOHS t 2の使用量が100部であるときの値であり、表2中において、各成分の使用量（部）は、S i S tの使用量が100部であるときの値である。また表1および表2中において、（ ）内は架橋剤を除く全重合成分の使用量を100部としたばあいの各成分の使用量を示す。

#### 【0087】

【表1】

表 1

実施例 番 号	重合成分の組成 (部)				架橋剤 (部)	重合開始剤 (部)	眼用レンズ材料の物性		
	OHSt1	OHSt2	SiSt	6FPMA	EDMA	V-65	吸水率 (%)	接触角 (度)	酸素透過係数
1	100	-	-	-	5	1 (1)	2.1	31	22
2	100 (20)	-	400 (80)	-	25 (5)	0.5 (0.1)	0.1	38	105
3	100 (40)	-	150 (60)	-	12.5 (5)	0.25 (0.1)	0.5	33	92
4	-	100 (10)	600 (60)	300 (30)	-	1 (0.1)	< 0.1	47	121
5	-	100 (20)	400 (80)	-	25 (5)	0.5 (0.1)	< 0.1	41	113
6	-	100 (40)	150 (60)	-	12.5 (5)	0.25 (0.1)	0.3	35	98
7	-	100 (60)	67 (40)	-	8 (5)	0.17 (0.1)	0.6	33	72

【0088】

\* \* 【表2】

表 2

比較例 番 号	重合成分の組成 (部)				架橋剤 (部)	重合開始剤 (部)	眼用レンズ材料の物性		
	SiSt	HEMA	DMAA	6FPMA	EDMA	V-65	吸水率 (%)	接触角 (度)	酸素透過係数
1	100 (60)	17 (10)	-	50 (30)	8.3 (5)	0.17 (0.1)	0.2	63	107
2	100 (80)	25 (20)	-	-	6.3 (5)	0.13 (0.1)	0.8	50	88
3	100 (70)	43 (30)	-	-	7 (5)	0.14 (0.1)	1.6	44	76
4	100 (60)	67 (40)	-	-	8.3 (5)	0.17 (0.1)	2.3	39	62
5	100 (60)	-	17 (10)	50 (30)	8.3 (5)	0.17 (0.1)	0.3	61	105
6	100 (80)	-	25 (20)	-	6.3 (5)	0.13 (0.1)	1.9	48	82
7	100 (70)	-	43 (30)	-	7 (5)	0.14 (0.1)	3.3	43	58
8	100 (60)	-	67 (40)	-	8.3 (5)	0.17 (0.1)	5.2	40	33

【0089】実施例1～7および比較例1～8でえられた眼用レンズ材料の吸水率と接触角との関係をグラフ化した。その結果を図5に示す。

【0090】図5において、Aは実施例1～3、Bは実施例4～7、Cは比較例1～4、Dは比較例5～8でそれぞれえられた眼用レンズ材料の接触角と吸水率との関係を示す。

【0091】表1、表2および図5に示された結果から明らかなように、実施例1～7でえられた眼用レンズ材料は、比較例1～8でえられた眼用レンズ材料と比較して、吸水率が低くおさえられているにもかかわらず、水濡れ性が向上したものであることがわかる。

【0092】

【発明の効果】本発明の眼用レンズ材料は、前記水酸基含有スチレン誘導体を用いてえられたものであるもので、吸水率をあまり高くさせなくても水濡れ性が向上し、また吸水率をあまり高くさせないので、形状変化がほとんどないというすぐれた効果を奏する。

【0093】したがって、本発明の水酸基含有スチレン誘導体は、該眼用レンズ材料に好適に使用することができ、また本発明の眼用レンズ材料は、コンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用レンズに好適に使用しうるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造例1でえられた3-（ビス（トリメチルシロキシ）スチリルシリル）プロピルヒドロキシ

19

アセテートの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】本発明の製造例1でえられた3-(ビス(トリメチルシロキシ)スチリルシリル)プロピルヒドロキシアセテートの質量スペクトルを示すグラフである。

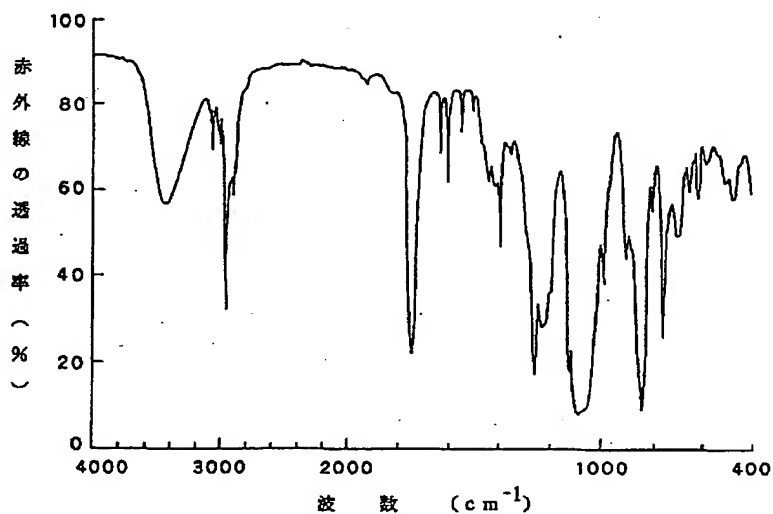
【図3】本発明の製造例3でえられた4-(3-ヒドロキシプロピルテトラメチルジシロキサニル)スチレンの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

20

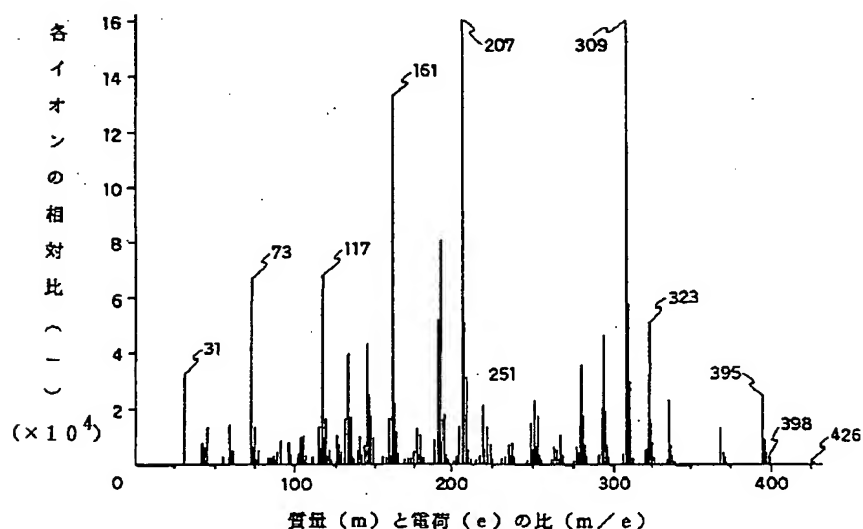
【図4】本発明の製造例3でえられた4-(3-ヒドロキシプロピルテトラメチルジシロキサニル)スチレンの核磁気共鳴スペクトルを示すグラフである。

【図5】本発明の実施例1~7および比較例1~8でえられた眼用レンズ材料の吸水率と接触角との関係を示すグラフである。

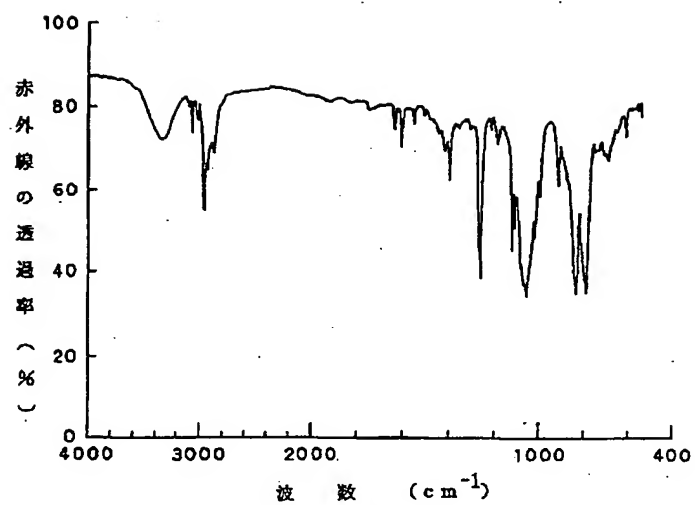
【図1】



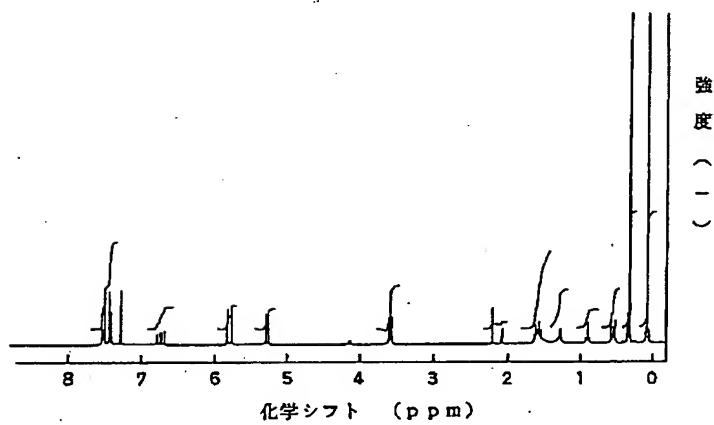
【図2】



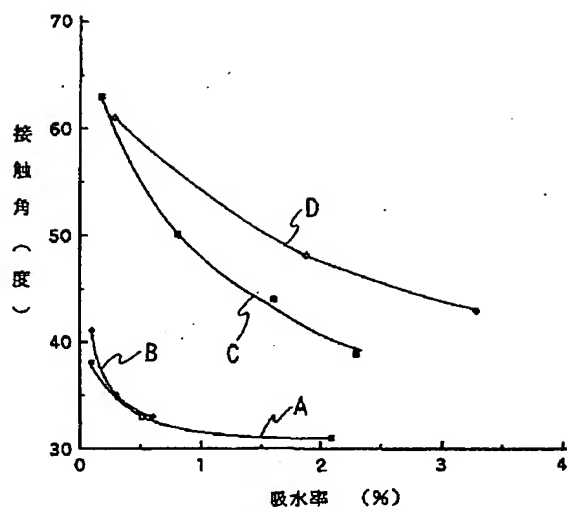
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 剛

愛知県名古屋市中区枇杷島三丁目12番7号  
株式会社メニコン内

(72)発明者 一戸 省二

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 山崎 敏夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内